

# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

04 November 1999 (04.11.99)

International application No.:

PCT/JP99/02099

Applicant's or agent's file reference:

98075PCT

International filing date:

20 April 1999 (20.04.99)

Priority date:

27 April 1998 (27.04.98)

Applicant:

MIYASHITA, Kenjiro et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

25 June 1999 (25.06.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



P C T



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)

〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 98075PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/02099	国際出願日 (日.月.年) 20.04.99	優先日 (日.月.年) 27.04.98
出願人(氏名又は名称) 東洋エンジニアリング株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C10K3/00, 1/02, B01D19/00, C02F1/20, 1/58, 1/62

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C10K3/00, 1/02, B01D19/00, C02F1/20, 1/58, 1/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 62-1784, A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ) 7. 1月. 1987 (07. 01. 87) &GB, 2177110, A	1-3, 5 4, 9 6-8
Y	J P, 54-22403, A (バスフ・アクチエンゲゼルシヤフト) 20. 2月. 1979 (20. 02. 79) &GB, 2002809, A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 99

国際調査報告の発送日

21.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 修

4V

7106

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 21 JAN 2000

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 98075PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/02099	国際出願日 (日.月.年) 20.04.99	優先日 (日.月.年) 27.04.98
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C10K3/00, 1/02, B01D19/00, C02F1/20, 1/58, 1/62		
出願人(氏名又は名称) 東洋エンジニアリング株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で \_\_\_\_\_ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 25.06.99	国際予備審査報告を作成した日 05.01.00		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 佐藤 修	4V	7106
電話番号 03-3581-1101 内線 3483			





## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-9	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	7-8	有
	請求の範囲	1-6, 9	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-9	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

## 請求の範囲1について

国際調査報告で引用された文献1(JP, 62-1784, A(シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツパイ・ベー・ウイ) 7. 1月. 1987(07. 01. 87)&GB, 2177110, A)には、ガス化反応器(4)でガスを発生させ、サイクロン(13)及び濾過(18)によって煤、灰を除去し、洗浄塔(14)でガス流からHCN、アンモニア、COSを吸収し、ストリッピング帯域(20)で、HCN、アンモニア、COSを分離すると共に水蒸気を含むストリッピングされたガスをガス化反応器に導入するようにしたプロセスの発明が記載されている(特に図を参照)。

文献1に記載された発明では、COSをガス化反応器に導入しているから、本発明の構成(1)と同様に、硫黄をガス化すべき原料に混合しているし、また、ニッケルの含有量及びその機能にも格別の差異があるものとは認められない。そして、構成(2)で、酸を供給しているが、酸性ガスのストリッピングであるから、酸を用いて酸性に調整するようにすることは、当業者には容易になし得る事項である。

したがって、請求の範囲1に記載された発明は進歩性を有しない。

## 請求の範囲2-6、9について

国際調査報告で引用された文献2(JP, 54-22403, A(バスフ・アクチエンゲゼルシャフト) 20. 2月. 1979(20. 02. 79)&GB, 2002809, A)には、ガス化する原料として、石炭、液状の炭化水素を用いること、重質燃料油のSの濃度が記載されている(実施例1)し、また、カーบอนを原料として回収することは普通になし得る事項である。

したがって、請求の範囲2-6、9に記載された発明は、文献1-2に記載された発明により、進歩性を有しない。



47

Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 98075PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/02099	International filing date (day/month/year) 20 April 1999 (20.04.1999)	Priority date (day/month/year) 27 April 1998 (27.04.1998)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10K 3/00, 1/02, B01D 19/00, C02F 1/20, 1/58, 1/62		
Applicant TOYO ENGINEERING CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 25 June 1999 (25.06.1999)	Date of completion of this report 05 January 2000 (05.01.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP Japanese Patent Office, 4-3 Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No. (81-3) 3581 1101



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/02099

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/02099

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	7-8	YES
	Claims	1-6,9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### Claim 1

Document 1 [JP, 62-1784, A (Shell International Research Maatschappij B.V.) January 7, 1987 (07.01.87) & GB, 2177110, A] cited in the international search report describes the invention of a process in which gas is generated in a gasification reactor (4), smoke and ash are removed by a cyclone (13) and filter (18), HCN, ammonia, and COS are absorbed from the gas flow in a scrubbing tower (14), HCN, ammonia and COS are removed in a stripping region (20), and the stripped gas containing water vapor is introduced into the gasification reactor (see Figure).

The invention described in document 1 introduces COS into a gasification reactor, and in the same manner as Constitution (1) of this invention, mixes sulfur with the material to be gasified. Moreover, no particular difference between the two is found in the content of nickel or its function. In Constitution (2) acid is supplied, but this is acidic gas stripping, and the use of acid to prepare acidic conditions can easily be performed by persons skilled in the art.

Therefore, the invention described in Claim does not appear to involve an inventive step.

#### Claims 2-6 and 9

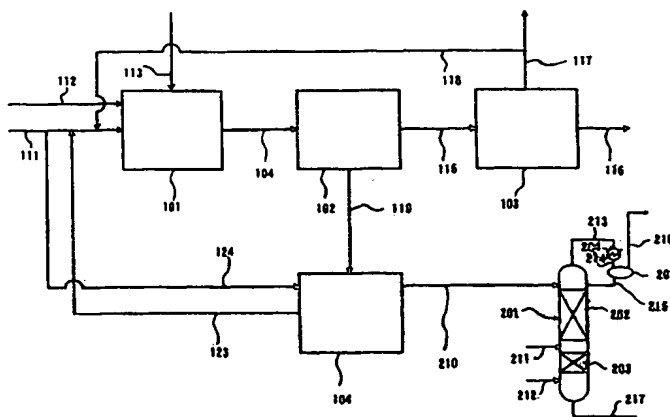
Document 2 [JP, 54-22403, A (BASF, AG) February 20, 1979 (20.02.79) & GB, 2002809, A] cited in the international search report states that coal and liquid hydrocarbon are used as the starting materials for gasification and describes the concentration of sulfur in heavy fuel oil (Example 1). Moreover, the collection of carbon as a starting material is a commonly performed matter.

Therefore, based on the inventions described in documents 1 and 2, the inventions described in Claims 2-6 and 9 do not appear to be novel.





<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C10K 3/00, 1/02, B01D 19/00, C02F 1/20, 1/58, 1/62</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO99/55804</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年11月4日(04.11.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/02099 <b>(22) 国際出願日</b> 1999年4月20日(20.04.99) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/116410 1998年4月27日(27.04.98) JP 特願平10/116411 1998年4月27日(27.04.98) JP 特願平10/143822 1998年5月26日(26.05.98) JP  <b>(71) 出願人</b> (米国を除くすべての指定国について) 東洋エンジニアリング株式会社 (TOYO ENGINEERING CORPORATION)[JP/JP] 〒100-6005 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人</b> (米国についてのみ) 宮下健二郎(MIYASHITA, Kenjiro)[JP/JP] 〒275-0025 千葉県習志野市秋津5-7-9 Chiba, (JP) 佐々木正和(SASAKI, Masakazu)[JP/JP] 〒264-0007 千葉県千葉市若葉区小倉町1762番地 TEC小倉自游館 Chiba, (JP) 谷口秀士(TANIGUCHI, Shuji)[JP/JP] 〒273-0865 千葉県船橋市夏見2-32-13 TEC夏見寮 Chiba, (JP)		<b>(74) 代理人</b> 弁理士 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CN, DE, US  添付公開書類 国際調査報告書

**(54) Title: GASIFICATION METHOD****(54) 発明の名称** ガス化方法**(57) Abstract**

A method for removing a cyanide component by or in application of steam stripping while suppressing the formation of a nickel-cyanide complex. A mixture of a raw material and sulfur is fed to a gasification step (101) in a way such that the mixture has a sulfur content of 0.5 to 2.0 wt. % and is gasified. The resultant crude gas is washed in a cooling/carbon washing step (102), wherein nickel sulfide or the like is preferentially formed in a drain water and the formation of a nickel-cyanide complex is suppressed. A cyanide component is emitted as HCN. Alternatively, to stripper (201), drain water is introduced from line (210), a strong acid from line (211) and steam from line (212). A nickel-cyanide complex contained in a drain water having a controlled pH of 2.0 to 6.0 is decomposed to a cyanide ion and a nickel ion. The cyanide ion is finally emitted as HCN from line (216), and a nickel ion is discharged from line (217) and treated as nickel hydroxide.

(57)要約

排水中のニッケル-シアン錯体の生成を抑制し、スチームストリッピング法により又はスチームストリッピング法を適用して、シアンを除去する。即ち、ガス化反応工程 101 に原料と硫黄の混合物を、硫黄含量が0.5~2.0重量%となるように供給し、ガス化する。粗ガスは、冷却・カーボン洗浄工程 102 で洗浄するが、排水中には硫化ニッケル等が優先的に生成され、ニッケル-シアン錯体の生成が抑制される。シアンはHCNとして放散する。或いは、放散塔 201 に、ライン 210 から排水、ライン 211 から強酸、ライン 212 からスチームを供給して、pHを2.0~6.0に調節した排水中のニッケル-シアン錯体をニッケルイオンとシアンイオンに分解し、シアンイオンはシアン化水素として最終的にライン 216 から排出し、ニッケルイオンはライン 217 から排出し、水酸化ニッケルとして処理する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	CN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	CW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## ガス化方法

## 技術分野

この発明は、ニッケルおよび硫黄を含む原料のガス化方法に関するものであり、更に詳しくは石炭あるいは石油精製により得られる重油、常圧残渣油、減圧残渣油またはアスファルトを含む重質油等を部分酸化法によりガス化する際に、冷却・カーボン洗浄工程で発生する排水中のニッケルシアン錯体の生成を抑制できるガス化方法に関するものである。

また、この発明は、排水の処理方法を組み入れたガス化方法に関するものであり、更に詳しくは石炭あるいは石油精製により得られる重油、常圧残渣油、減圧残渣油またはアスファルトを含む重質油等を部分酸化法によりガス化する際に発生するニッケルシアン錯体（ニッケルシアネートイオン）を含む排水の処理方法をガス化方法に組み入れたものである。

## 背景技術

水素、炭素、窒素、硫黄および重金属であるニッケル、バナジウム、鉄等を含む石炭や、重質油、常圧残渣油、減圧残渣油、アスファルト等の石油精製残渣油を原料とし、空気分離装置より供給される酸素および外部から供給されるスチームとともに高温でガス化が行われるガス化工程において、原料中の組成によっては、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンの他に、副生成物として硫化水素、硫化カルボニル、シアン化水素、アンモニアが生成される。

ガス化工程で生成される硫化水素がシアン化水素に対して相対的に多量含まれ

るときには、重金属の中で特にニッケルおよび鉄はカルボニルを生成するが、つぎの冷却・カーボン洗浄工程において、硫化水素の存在により、その大部分はニッケルあるいは鉄の硫化物に転換し、カーボンスラリーと共に排出される。

排水中のニッケルあるいは鉄の硫化物は沈殿分離可能であり、ニッケル等が沈殿除去された排水中において、シアンとアンモニアはイオンの状態で存在する。しかし、最終的な排水処理工程へ供給される前に、通常の前処理方法、例えばスチームストリッピングによって、シアンイオンはシアン化水素として、アンモニアイオンはアンモニアガスとして、排水中から環境上安全な程度（シアン含有排水は、シアンの総量規制により放流することが水質汚濁防止法で禁じられている。）にまで放散分離除去が可能である。また、ニッケルについては排水処理工程で化学処理し、水酸化物として除去することが可能である。

しかし、原料中の組成によっては（例えば、硫黄含有量が少ない原料）、ガス化工程で生成されるシアン化水素が硫化水素に対して相対的に多量含まれるので、このような組成の原料を使用するときには、排水中のニッケルは硫化ニッケルを生成するよりも優先的にニッケル-シアン錯体を生成する。

ニッケル-シアン錯体は、アンモニアを含むことにより pH がアルカリ性に保持されている排水中では、ニッケルシアネートイオンとして非常に安定に存在しているため、最終的な排水処理工程へ供給される前において、スチームストリッピングのみではシアンを除去することが困難である。

## 発明の開示

この発明は、冷却・カーボン洗浄工程後の排水中におけるニッケル-シアン錯体の生成を抑制することにより、後工程における処理をより簡便にすることができるガス化方法を提供するものである。

また、この発明は、ガス化工程で生成されるシアン化水素が硫化水素に対して相対的に多量含まれる原料を使用した場合、排水中に含まれるニッケル-シアン錯体を環境上安全な程度にまで除去できる排水の処理方法を組み入れたガス化方法を提供するものである。

この発明者らは、ガス化工程後の排水中にニッケル-シアン錯体が安定に含有されている場合、常法であるスチームストリッピング法を適用しても十分に除去できないという点に着目して研究を重ねた結果、冷却・カーボン洗浄工程において沈殿分離可能な硫化ニッケルあるいは他の硫黄化合物を優先的に生成させることにより、ニッケル-シアン錯体の生成を抑制し、環境上まったく安全な程度にまでシアン含有量を低減できる、スチームストリッピング法を適用した効率的な工業的方法を確立したものである。

また、この発明者らは、排水のpHがアルカリ性に保持されているためにニッケル-シアン錯体が安定に存在しており、常法であるスチームストリッピング法を適用しても十分に除去できないという点に着目して研究を重ねた結果、排水のpHを酸性領域に保持することにより、環境上まったく安全な程度にまでシアンを除去することができる、スチームストリッピング法を適用した効率的な工業的方法を確立したものである。

本発明は、ニッケルを10～100重量ppmおよび硫黄を0.1～1.0重量%含むガス化すべき原料を部分酸化法によりガス化処理し、冷却およびカーボンを洗浄し、脱硫して、粗ガス生成物を得る方法において、

洗浄工程の排水よりカーボンを回収し、

(1) 硫化水素がシアン化水素に対して相対的に多量にガス化工程で生成する量の硫黄をガス化すべき原料に混合し、および排水をシアンスチームストリッピング処理する、或いは

(2) ニッケル-シアン錯体を含む洗浄工程の排水を1基以上の放散塔でスチームストリッピングにより処理するにあたり、放散塔に酸を供給して排水のpHを2.0～6.0に調節することにより、ニッケル-シアン錯体をニッケルイオンとシアンイオンに分解し、ニッケルイオンは水酸化ニッケルとして処理し、シアンイオンはシアン化水素として処理することを特徴とするガス化方法である。

好ましくは、ガス化すべき原料が石炭あるいは石油精製により得られる重油、常圧残渣油、減圧残渣油またはアスファルトである。

好ましくは、硫黄含有量が、0.5～2.0重量%である。

好ましくは、原料に混合される硫黄が、脱硫工程で濃縮除去される硫化水素を含む酸性ガスあるいは外部から供給される硫黄含有物である。

好ましくは、1基の放散塔で処理する場合において、内部の棚段が上部棚段と下部棚段の2ブロックから構成された放散塔を用い、上部棚段に排水を供給し、下部棚段に酸を供給する。

好ましくは、2基以上の放散塔で処理する場合において、各放散塔内部の棚段が1ブロックから構成され、第1放散塔の棚段上方から排水を供給し、第1放散塔下方から排出される排水に酸を混合したのち、第2放散塔の棚段上方に供給する。

好ましくは、洗浄したカーボンをガス化工程へ回収する。

上記発明の形態(1)は、ニッケル含有量が10～100重量ppmおよび硫黄含有量が0.1～1.0重量%の原料を、ガス化工程、冷却・カーボン洗浄工程、脱硫工程、カーボン回収工程およびシアンスチームストリッピング工程から構成される部分酸化法によりガス化するに際し、ガス化工程へ供給される原料に、ガス化工程で生成される硫化水素がシアン化水素に対して相対的に多量含まれるようにできる量の硫黄を混合することを特徴とするガス化方法である。



上記発明の形態（２）は、重金属イオン、シアン、アンモニア、二酸化炭素、硫化水素およびニッケル－シアン錯体を含む排水を１基以上の放散塔でスチームストリッピングにより処理するにあたり、放散塔に酸を供給して排水のpHを2.0～6.0に調節することにより、ニッケル－シアン錯体をニッケルイオンとシアンイオンに分解し、ニッケルイオンは水酸化ニッケルとして処理し、シアンイオンはシアン化水素として処理することを特徴とする排水の処理方法をガス化方法に組み入れたものである。以下はこの排水の処理方法について説明する。

#### 図面の簡単な説明

第１図は、本発明の実施形態（１）のプロセスフローを示す概念図である。

第２図は、排水の処理方法も組み入れた発明の実施形態（１）及び（２）のプロセスフローを示す概念図である。

第３図は、発明の実施形態（２）の一形態のプロセスフローを示す概念図である。

第４図は、発明の実施形態（２）の他の形態のプロセスフローを示す概念図である。

#### 発明を実施するための好ましい形態

この発明のガス化方法を適用する原料（以下、「ガス化原料」という）は、ニッケル含有量が10～100重量ppmおよび硫黄含有量が0.1～1.0重量%のものである。この範囲外の化石原料、例えばニッケルの含有量100重量ppmおよび硫黄の含有量が2.0重量%の場合には、ニッケル－シアン錯体の生成量は非常に少ないので、この発明の効果を得ることができない。このようなガス化原料としては、石炭あるいは石油精製により得られる重油、常圧残渣油、減圧残渣油

またはアスファルトであり、ガス化反応で生成されるシアン化水素が硫化水素に対して相対的に多量含まれるものを挙げるができる。

この発明は、ガス化原料に対して、ガス化工程、冷却・カーボン洗浄工程、脱硫工程、カーボン回収工程およびシアンスチームストリッピング工程を適用する際に、ガス化工程へ供給されるガス化原料に所定量の硫黄を混合することを要件とするものであるが、かかる要件を充足する限りにおいては、他の構成について当業者により通常なされる改変はこの発明に含まれる。以下、この発明のガス化方法の実施形態を図面に基づいて説明する。第1図は、本発明の実施形態(1)のプロセスフローを示す概念図である。

石油精製により得られた減圧残渣油等のガス化原料は、ライン111から約50重量%の量をガス化反応工程101へ供給し、約50重量%の量をカーボン回収工程104において回収されるカーボンに流動性を持たせるため、ライン111からライン124を介してカーボン回収工程104へ供給する。このとき、ガス化反応工程101へ供給するガス化原料に硫黄を混合する。

硫黄の混合量は、ガス化工程で生成される硫化水素がシアン化水素に対して相対的に多量含まれるようにできる量であり、例えば、ガス化原料と硫黄の混合物中において、好ましくは0.5～2.0重量%となる量であり、特に好ましくは1.0～2.0重量%となる量である。混合物中の硫黄の含有量が0.5重量%以上のときは、冷却・カーボン洗浄工程の排水中におけるニッケル-シアン錯体の生成を抑制することができ、2.0重量%以下のときは、前記作用をなすと共に、脱硫工程において脱硫に要する負担を軽減できる。

ガス化原料に混合する硫黄源は特に限定されるものではないが、資源を有効利用する観点から、脱硫工程103で濃縮除去する硫化水素を含む酸性ガスをライン117から抜き出し、ライン118から供給することが好ましい。また、脱硫

工程 1 0 3 で濃縮除去される酸性ガスのみでは混合物中の硫黄含有量を適正量に調整することが困難である場合のほか、運転当初において脱硫工程 1 0 3 から酸性ガスを供給できない場合は、外部から、固体、液体または気体状の硫黄または硫黄化合物を供給することができる。

このようにしてガス化原料及び硫黄が供給されたガス化反応工程 1 0 1 には、ライン 1 1 2 から約 3 8 0 ~ 4 0 0 °C のスチームを供給し、ライン 1 1 3 から外部の空気分離装置から分離された約 1 6 0 ~ 2 3 0 °C に加熱された酸素を供給する。さらに、カーボン回収工程 1 0 4 から抽出されたカーボンオイル（カーボンとガス化原料との混合物）をカーボン回収のため、ライン 1 2 3 からライン 1 1 1 を介してガス化反応工程 1 0 1 へ供給する。

ガス化反応工程 1 0 1 において、温度 1 3 0 0 ~ 1 4 0 0 °C、圧力 6 0 ~ 8 0 Kg/cm<sup>2</sup>-G の条件下で部分酸化反応を行う。この部分酸化反応によりガス化した粗ガスを約 2 0 0 ~ 2 5 0 °C まで排熱回収した後、ライン 1 1 4 から冷却・カーボン洗浄工程 1 0 2 へ供給する。このときの粗ガスには、硫化水素がシアン化水素に対して相対的に多量含まれている。例えば、硫化水素がシアン化水素に対して容量比で 1 0 ~ 4 0 倍であると好ましく、1 5 ~ 2 0 倍であると更に好ましい。

冷却・カーボン洗浄工程 1 0 2 において、ガス化された粗ガスは約 1 3 0 ~ 1 4 0 °C で一旦カーボン除去のために水洗されて冷却され、約 4 0 ~ 5 0 °C で粗ガス中のカーボンを完全に除去するために水洗され、粗ガスとカーボンスラリーに分離する。このカーボンスラリー中においては、硫化ニッケルあるいは他の硫黄化合物が優先的に生成しており、ニッケル-シアン錯体の生成が大幅に抑制されている。このようにして冷却・カーボン洗浄工程 1 0 2 で粗ガス中のカーボンが完全に除去された硫化水素等を含む粗ガスを、ライン 1 1 5 から脱硫工程 1 0 3 へ供給する。

脱硫工程 103 において、二酸化炭素で飽和にされた吸収液により硫黄化合物が選択的に吸収除去される。吸収除去されたガスは、硫化水素に加えて吸収液に由来する多量の二酸化炭素を含んでいる。このため、必要に応じて設けられた濃縮工程で、硫化水素を 20 重量%程度にまで濃縮することができる。濃縮された酸性ガスはライン 117 から排出するが、大部分はガス化反応工程 101 へ供給する硫黄源として、ライン 118 からライン 111 へ循環する。残りの酸性ガスは系外の硫黄回収工程に供給してもよいし、燃焼炉で処理してもよい。脱硫工程 103 で脱硫された粗ガスは、ライン 116 から他の処理工程へ供給する。

冷却・カーボン洗浄工程 102 において生じたカーボンスラリーは加圧状態にあるため、減圧して常圧に戻した後、ライン 119 からカーボン回収工程 104 へ供給する。このカーボンスラリーは、カーボンの他に、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、シアン化水素 ( $\text{HCN}$ ) 等の溶存ガスと硫化ニッケルおよび硫化鉄等の重金属を含んでいる。

硫化ニッケルおよび硫化鉄等の一部の重金属分と回収カーボンは、ライン 124 から供給したガス化原料と混合して流動性を付与し、ライン 123 からライン 111 を介してガス化反応工程 101 へ循環する。

カーボン回収工程 104 でカーボン等が回収除去されたスラリー中には、残部の硫化ニッケル、硫化鉄等の重金属、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  が溶存している。硫化ニッケル、硫化鉄等の重金属化合物は、カーボン回収工程 104 内の沈殿工程でガス化原料中に含まれる重金属の約 80 重量%が沈殿除去される。

カーボン回収工程 104 からライン 120 へ排出された排水には、ガス化原料中の重金属の約 20 重量%と  $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  が溶存している。この排水は、排水処理工程で処理される前に溶存しているガスをスチー

ムにより放散処理するため、シアンスチームストリッピング工程 105 に供給し、約 1.0 ~ 1.5 Kg/cm<sup>2</sup>、約 100 ~ 110 °C の条件下、主として HCN、NH<sub>3</sub> の大部分を除去して、ライン 122 から放散する。

シアンスチームストリッピング工程 105 で上記のガスが除去された排水は、主としてニッケル、NH<sub>3</sub> および微量の鉄と HCN を含み、ライン 121 から排水処理設備へ供給する。ニッケル、鉄は化学的排水処理工程において苛性ソーダで pH 9.5 ~ 11 に調整され、それぞれ水酸化ニッケル、水酸化鉄として除去する。一方、少量の HCN、NH<sub>3</sub> を含む排水は生物学的排水処理工程にて処理し、最終的に系外へ放流する。

尚、さらにシアンスチームストリッピング工程 105 において、以下の排水の処理方法を適用してもよい。

本発明の排水の処理方法は、重金属イオン（ニッケルイオン、バナジウムイオン、鉄イオン等）、シアン、アンモニア、二酸化炭素、硫化水素およびニッケル-シアン錯体を含む排水（以下、「シアン含有排水」という）に適用されるものである。ただし、この発明の排水の処理方法は、水素、炭素、窒素、硫黄および重金属であるニッケル、バナジウム、鉄等を含む石炭や、重質油、常圧残渣油、減圧残渣油、アスファルト等の石油精製残渣油を原料とし、空気分離装置より供給される酸素および外部から供給されるスチームとともに高温でガス化が行われるガス化工程において生成する排水が本来的な処理対象となるものであるため、上記した重金属イオン、シアン、アンモニア、二酸化炭素、硫化水素およびニッケル-シアン錯体以外の成分が含有される排水もこの発明の適用対象となるものである。

この発明の排水の処理方法は、1 基以上の放散塔を用いてスチームストリッピング処理を行い、その場合の排水の pH を 2.0 ~ 6.0 に調節することを要件

とするものであるが、かかる要件を充足する限りにおいては、他の構成について当業者により通常なされる改変はこの発明に含まれる。以下、この発明の排水の処理方法の実施形態を図面に基づいて説明する。

第2図は、シアンスチームストリッピング工程105において、排水の処理方法も組み入れた発明の実施形態(1)及び(2)のプロセスフローを示す概念図である。第3図及び第4図は、発明の実施形態(2)のプロセスフローを示す概念図であって、第2図と同一の符号は同一のものを示す。

更に詳しくは、第3図は、排水の処理方法の一実施形態を説明するための放散塔を1基用いた場合のプロセスフローを示す概念図であり、第4図は、排水の処理方法の他の実施形態を説明するための放散塔を2基用いた場合のプロセスフローを示す概念図である。

まず、第3図に基づいて排水処理の方法の一実施形態を説明する。第3図において、放散塔201は、内部の棚段が上部棚段202と下部棚段203の2ブロックから構成されている。棚段の数及び棚の間隔等は特に限定されるものではなく、一般的な構造のものを使用することができる。

シアン含有排水は、放散塔201に接続されたライン210から、上部棚段202に供給する。この排水の一例としては、ガス化工程で生成されるシアン化水素が硫化水素に対して相対的に多量含まれる原料を使用した際に発生する、温度が約40～60℃、pHが約8.0～11.0のものを挙げることができる。

酸は、放散塔201に接続されたライン211から、上部棚段202と下部棚段203との中間部に供給する。酸としては、塩酸、硫酸等の強酸を使用することができる。酸の温度は、シアン含有排水の温度に比べてあまり低すぎないように調節することが望ましく、シアン含有排水の温度が上記範囲の場合は、約15～50℃の酸を使用する。

酸の供給量は、シアン含有排水の pH を 2.0 ～ 6.0、好ましくは 2.5 ～ 4.5 に調節できる量である。pH を前記範囲に調節することにより、ニッケル-シアン錯体をニッケルイオンとシアニイオンとに容易に分解させることができる。

スチームは、放散塔 201 に接続されたライン 212 から、下部棚段 203 の下方に供給する。スチームは、例えば、温度が約 120 ～ 200℃、圧力が約 2 ～ 11 Kg/cm<sup>2</sup> のものを供給することができる。

このようにしてシアン含有排水、酸及びスチームが供給された放散塔 201 においては、上部棚段 202 内において、主にアンモニア、硫化水素、二酸化炭素等がスチームストリッピングによってシアン含有排水から分離される。シアン含有排水に含まれるニッケル-シアン錯体は、上部棚段 202 内では分解されず、pH が 2.0 ～ 6.0 に調節されることにより、下部棚段 203 において、遊離ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) とシアニイオン ( $\text{CN}^-$ ) とに分解される。このとき、上部棚段 202 の圧力と下部棚段 203 の圧力は、上部棚段 202 の圧力を 1 としたとき、下部棚段 203 の圧力は 1.01 ～ 1.1 であることが好ましい。

下部棚段 203 において生成したシアニイオンは、同所において、スチームストリッピングにより、シアン化水素として排水から分離され、放散塔 201 の上部棚段 202 内を上昇し、高温状態のアンモニア、硫化水素、二酸化炭素およびスチームとともに、放散塔 201 に接続されたライン 213 を介して凝縮器 204 へ供給される。

そして、凝縮器 204 において冷却された後、ライン 214 から分離器 205 へ供給され、凝縮水はライン 215 から放散塔 201 の上部棚段 202 の上方へ返送される。分離器 205 で凝縮水と分離されたシアン化水素、アンモニア、二酸化炭素、硫化水素と一部のスチームは、ライン 216 から系外に排出される。

一方、放散塔 2 0 1 の下部棚段 2 0 3 で分離された遊離ニッケルイオンを含む高温排水は、ライン 2 1 7 から排出され、化学的排水処理工程で処理される。この化学的排水処理工程は、例えば遊離ニッケルイオンを苛性ソーダで処理し、pH 9.5～11 に調整して水酸化ニッケルとして除去する。

次に、第 4 図に基づいて、排水の処理方法の他の実施形態を説明する。第 4 図で示す実施形態における処理条件は、第 3 図に示す実施形態に準じて設定することができる。即ち、第 4 図に示される排水処理の方法を、第 3 図と同様にシアンスチームストリッピング工程 1 0 5 に組み入れることができる。第 4 図において、放散塔は 2 基（第 1 放散塔 3 0 0 と第 2 放散塔 3 1 0）設置され、第 1 放散塔 3 0 0 および第 2 放散塔 3 1 0 の内部は、それぞれ 1 ブロックの棚段 3 0 1、3 1 1 から構成されている。

シアン含有排水は、第 1 放散塔 3 0 0 に接続されたライン 3 2 0 から、棚段 3 0 1 の上方に供給する。

酸は、第 1 放散塔 3 0 0 の下方と第 2 放散塔 3 1 0 の上方を連結するライン 3 2 5 の所望の部位において、pH が 2.0～6.0 となるように第 1 放散塔 3 0 0 の下方から排出されるシアン含有排水と混合する。酸が混合されたシアン含有排水は、第 2 放散塔 3 1 0 の棚段 3 1 1 の上方へ供給する。

スチームは、第 2 放散塔 3 1 0 に連結されたライン 3 2 6 から、棚段 3 1 1 の下方に供給する。第 2 放散塔 3 1 0 に供給されたスチームは、ライン 3 2 8 を通って第 1 放散塔 3 0 0 の棚段 3 0 1 の下方にも供給される。

このようにしてシアン含有排水、酸及びスチームが供給された第 1 放散塔 3 0 0 においては、主にアンモニア、硫化水素、二酸化炭素がスチームストリッピングにより排水から分離される。

シアン含有排水に含まれるニッケル-シアン錯体は、pH が 2.0～6.0 に



調節されることにより、第2放散塔310の棚段311において、遊離ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) とシアンイオン ( $\text{CN}^-$ ) とに分解される。そして、棚段311において生成したシアンイオンは、同所において、スチームストリッピングにより、シアン化水素として排水から分離される。このように、第2放散塔310内においては、ニッケル-シアン錯体の分解およびシアン化水素の分離が同時に行なわれる。

シアン化水素は第2放散塔310の上部棚段311内を上昇し、ライン328を通り、さらに第1放散塔300に接続されたライン321を通して、高温状態のアンモニア、硫化水素、二酸化炭素およびスチームとともに凝縮器304へ供給される。

そして、凝縮器304において冷却された後、ライン322から分離器305へ供給され、凝縮水はライン323から第1放散塔300の棚段301上方へ返送される。分離器305で凝縮水と分離されたシアン化水素、アンモニア、二酸化炭素、硫化水素と一部のスチームは、ライン324から系外に排出される。

一方、第2放散塔310の棚段311で分離された遊離ニッケルイオンを含む高温排水は、ライン327から排出され、化学的排水処理工程で処理される。

この発明によれば、硫黄含有量が少ないガス化原料を使用した部分酸化法によるガス化において、発生する排水中におけるニッケル-シアン錯体の生成を大幅に抑制することができる。従って、従来のスチームストリッピング法により排水を処理することができるため、排水処理が容易となり、環境に悪影響及ぼすこともない。

更に、この発明によれば、硫黄含有量が少ない原料を使用したガス化の際に発

生する排水中のニッケルシアン錯体を、従来のスチームストリッピング法により分解することができるため、排水処理が容易となり、環境に悪影響及ぼすこともない。

## 実施例

以下、この発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、この発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

### 実施例 1

ガス化原料として石油精製により得られた下記組成の減圧残渣油を用い、第 1 図に示すプロセスフローにより、下記の方法によって処理した。

(成 分)	(含有量)
C	86.70 重量%
H	12.10 重量%
S	0.17 重量%
N	0.51 重量%
O	0.50 重量%
灰分	0.02 重量%
ニッケル	75.10 重量ppm
バナジウム	0.90 重量ppm
鉄	5.60 重量ppm。

ガス化原料の 50 重量%の流量を部分酸化法によるガス化のためにガス化反応工程 101 へ供給し、50 重量%の流量をカーボン回収工程 104 へ供給した。

ガス化反応工程 101 には、ライン 112 から約 400℃のスチームを供給し、

ライン 1 1 3 から約 2 3 0℃の酸素を供給した。また、脱硫工程 1 0 3 で濃縮された  $H_2S$  を含む酸性ガスを、ガス化原料 1 0 0 Kg に対して 0. 8 3 Kg 相当となるようにガス化反応工程 1 0 1 に供給した。なお、運転当初においては、外部から硫黄を前記と同量だけガス化反応工程 1 0 1 に供給した。ガス化反応工程 1 0 1 において、温度 1 3 0 0 ～ 1 4 0 0℃、圧力 6 0 ～ 8 0 Kg/cm<sup>2</sup> - G の条件下で部分酸化反応を行った。

ガス化反応工程 1 0 1 の入口においては、重金属が当初の 3 重量倍、硫黄が 1 重量%の組成となるように調整した。それぞれの成分を以下に示す。

(成 分)	(含有量)
C	8 6 . 0 7 重量%
H	1 1 . 8 8 重量%
S	1 . 0 0 重量%
N	0 . 5 1 重量%
O	0 . 4 9 重量%
灰分	0 . 0 5 重量%
ニッケル	2 2 5 . 3 0 重量ppm
バナジウム	2 . 7 0 重量ppm
鉄	1 6 . 8 0 重量ppm。

ガス化反応工程 1 0 1 においてガス化された粗ガスは、約 2 0 0℃まで排熱回収した後、ライン 1 1 4 から冷却・カーボン除去工程 1 0 2 に供給した。なお、ガス化反応工程 1 0 1 出口のガス中には、ガス化原料の約 1 . 0 重量%の未反応カーボンが含まれていた。

冷却・カーボン除去工程 1 0 2 において、粗ガスは約 1 4 0℃でカーボン除去のため洗浄して 4 5℃まで冷却した後、さらに水洗した。洗浄水は、スラリー中

のカーボンが1.0重量%になる量を使用した。洗浄水は、カーボン回収工程104内での再生水を使用したため、ガス化原料中の重金属の約1.1重量倍が含まれていた。従って、カーボンスラリー中の重金属は、ガス化反応工程101からのガス化原料中の約3重量倍の重金属との和である約4.1重量倍の重金属が含まれていた。

冷却・カーボン洗浄工程102から排出したカーボンスラリーは、ライン119からカーボン回収工程104に供給した。カーボンスラリー中には、ニッケルが硫化ニッケルを生成するに十分な $H_2S$ が含まれていたため、硫化ニッケル等を優先的に生成できた。カーボンスラリーに含まれるガス化原料中の重金属の4.1重量倍に相当する重金属のうち、2.0重量倍に相当する重金属は、カーボンオイル循環流に含ませた状態で、ライン123からガス化反応工程101へ循環した。

カーボンオイル循環流はガス化原料の50重量%であり、実際の重金属の濃度は、5重量倍に濃縮されていた。従って、ガス化原料に対する2.1重量倍の重金属が、カーบอนを除去して再使用した洗浄水中に含まれる。

ガス化原料中の重金属の1.3重量倍の重金属を含む排水のうち、ガス化反応工程101に供給したスチームおよび反応により生成する余剰の水は、シアンスチームストリッピング工程105と排水処理工程で処理した。洗浄水として循環再使用した水とシアンスチームストリッピング工程105へ供給した水の重量比率は110:20であった。シアンスチームストリッピング工程105へ供給した排水は、ガス化原料中の重金属の20重量%を含んでおり、その形態は硫化ニッケル、硫化鉄であった。

残存する重金属は、カーボン回収工程104内の沈降分離設備で80重量%を沈殿分離し、シアンスチームストリッピング工程105で処理した後、排水処理

工程で残部の重金属 20 重量% を処理した。重金属は硫化ニッケル、硫化鉄の形態で、シアンはHCNの形態で、それぞれシアンスチームストリッピング工程 105 へ供給したため、1.5 Kg/cm<sup>2</sup>、約 110℃ の条件下で容易に分解し、H<sub>2</sub>S、HCN として放散分離可能であった。放散されたガス組成は、NH<sub>3</sub> 83 容量%、CO<sub>2</sub> 12 容量%、H<sub>2</sub>S 2.5 容量%、HCN 2.5 容量% と微量の CO、H<sub>2</sub> であり、必要に応じて補助燃料として利用するか、フレアにて燃やすことにより処理した。

排水処理工程へ供給する排水は、主としてニッケル 15 重量ppm、NH<sub>3</sub> 250 重量ppm、微量の鉄とHCNを含んでいるが、排水処理工程で規制値以内に充分処理できた。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様のガス化原料を用い、第 1 図に示すプロセスフローにより、実施例 1 に準じて処理した。ただし、脱硫工程 103 からの H<sub>2</sub>S を含む酸性ガスの循環を行わないため、ガス化反応工程 101 入口でのガス化原料の組成は、重金属に関しては 7.2 重量倍、硫黄に関しては 0.17 重量% であった。それぞれの成分を以下に示す。

(成分)	(含有量)
C	86.72 重量%
H	11.975 重量%
S	0.17 重量%
N	0.50 重量%
O	0.495 重量%
灰分	0.14 重量%

ニッケル	5 4 0 . 7 0	重量ppm
バナジウム	2 . 7 0	重量ppm
鉄	1 6 . 8 0	重量ppm。

ガス化反応工程 1 0 1 の出口ガスは、ガス化原料の約 1 . 0 重量%の未反応のカーボンを含んでいた。

冷却・カーボン洗浄工程 1 0 2 において、洗浄水はスラリー中のカーボンが 1 . 0 重量%となる量を使用した。洗浄水はカーボン回収工程 1 0 4 内での再生水を使用したため、ガス化原料中の重金属の約 5 . 5 重量倍が含まれていた。従って、スラリー中の重金属は、ガス化反応工程 1 0 1 からのガス化原料中の約 7 . 2 重量倍の重金属との和である約 1 2 . 7 重量倍の重金属が含まれていた。冷却・カーボン洗浄工程 1 0 2 から排出したスラリー中には、ニッケルが硫化ニッケルを生成するに十分な  $H_2S$  が含まれていなかったため、優先的にニッケル-シアン錯体が生成した。

スラリー中の 1 2 . 7 重量倍に相当する重金属のうち、6 . 2 重量倍に相当する重金属はカーボンオイル循環流に含ませてガス化反応工程 1 0 1 へ循環した。カーボンオイル循環流は、ガス化原料の 5 0 重量%であり、実際の重金属の濃度は 1 3 . 4 倍に濃縮されていた。

ガス化原料に対する 6 . 6 重量倍の重金属がカーボンを除去して再使用した洗浄水中に含まれるが、ガス化原料中のニッケルは、アルカリ領域では非常に安定なニッケル-シアン錯体  $[Ni(CO)_4]^{2-}$  を生成しているため、カーボン回収工程 1 0 4 内で沈殿分離されなかった。

ガス化原料中の重金属の 6 . 6 重量倍の重金属を含む排水のうち、ガス化反応工程 1 0 1 へ供給したスチームおよび反応により生成した余剰の水は、シアンスチームストリッピング工程 1 0 5 と排水処理工程で処理した。洗浄水として循環

再使用した水とシアンスチームストリッピング工程 105 へ供給した水の比率は 550 : 100 であった。

シアンスチームストリッピング工程 105 へ供給した排水は、ガス化原料中の重金属の 100 重量%を含んでおり、その形態はニッケル-シアン錯体、硫化鉄であった。重金属はニッケル-シアン錯体、硫化鉄の形態で、シアンはニッケル-シアン錯体の形態で、それぞれシアンスチームストリッピング工程 105 へ供給したため、アルカリ領域における 1.5 Kg/cm<sup>2</sup>、約 110℃の条件下では全く分離除去できなかった。

残存する重金属は、シアンスチームストリッピング工程 105 で処理した後、排水処理工程においてすべてを処理した。排水処理工程へ供給した処理水には、主としてニッケル-シアン錯体 75 重量ppm（ニッケルとして）、NH<sub>3</sub>が 250 重量ppmおよび微量の鉄とが含まれていたが、排水処理工程での化学処理および生物学的処理の双方とも処理することは困難であった。

## 実施例 2

更に好ましくシアンスチームストリッピング工程 105 では、以下の排水の処理方法を適用し得る。

以下、第 3 図を用いて排水の処理方法を説明する。

原料として石油精製により得られた下記組成の減圧残渣油を用い、これを部分酸化法によりガス化し、ガス化の際に発生した排水（シアン含有排水）を第 3 図に示すプロセスフローにより、下記の方法によって処理した。

(成 分)	(含有量)
C	86.70 重量%
H	12.10 重量%

## 20

S	0.17重量%
N	0.51重量%
O	0.50重量%
灰分	0.02重量%
ニッケル	75.10重量ppm
バナジウム	0.90重量ppm
鉄	5.60重量ppm。

温度60℃、pH9.79のシアン含有排水約8000L/Hをライン210から放散塔201の上部棚段202の上方に供給した。そして、シアン含有排水の供給と同時に、pH調整のための硫酸（20℃）をライン211から放散塔201の上部棚段202と下部棚段203の間に供給した。供給量は、放散塔201の下部棚段203の下方におけるシアン含有排水のpHが4.13となるように調節した。さらにスチーム（温度180℃、圧力4.5Kg/cm<sup>2</sup>）は、ライン212から放散塔201の下部棚段203の下方に1.9トン/時の割合で供給した。このとき、上部棚段202の圧力は、下部棚段203の圧力が1.5Kg/cm<sup>2</sup>となるように運転した。

約24時間の運転の後、シアン化水素、アンモニア、硫化水素、二酸化炭素および一部のスチームを含む気体混合物（温度107℃）は、凝縮器204で90℃まで冷却した後、分離器205を経て、ライン216から系外に排出した。また、放散塔201の下部棚段203で分離された遊離ニッケルイオンを含む110℃の高温排水はライン217から排出した。このようにして排出された排水の組成を測定した。結果を表1に示す。

## 比較例2



実施例 2 と同一組成のシアン含有排水を用い、第 3 図に示した放散塔 2 0 1 を用いて処理した。ただし、棚段は 1 ブロックとし（棚段の総数は実施例 2 と同数にした。）、酸の供給は行わなかった。処理後の排水の組成を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

		実 施 例 2	比 較 例 2
処理前の排水成分			
ニッケル	(重量ppm)	80.4	80.4
シアン	(重量ppm)	164.5	164.5
pH		9.79	9.79
処理後の排水成分			
ニッケルシアネートイオン (重量ppm)		検出されず	151.5
遊離ニッケルイオン (重量ppm)		65.0	9.6
シアン (重量ppm)		0.5	106.8
ニッケル分 分配率(%)	ニッケルシアネートイオン	検出されず	85.3
	遊離ニッケルイオン	100.0	14.7
pH		4.13	6.31

ニッケル-シアン錯体は分解され、排水中に殆ど存在しない程度であった。

## 請求の範囲

1. ニッケルを10～100重量ppmおよび硫黄を0.1～1.0重量%含むガス化すべき原料を部分酸化法によりガス化処理し、冷却およびカーボンを洗浄し、脱硫して、粗ガス生成物を得る方法において、

洗浄工程の排水よりカーボンを回収し、

(1) 硫化水素がシアン化水素に対して相対的に多量にガス化工程で生成する量の硫黄をガス化すべき原料に混合し、および排水をシアンスチームストリッピング処理する、或いは

(2) ニッケル-シアン錯体を含む洗浄工程の排水を1基以上の放散塔でスチームストリッピングにより処理するにあたり、放散塔に酸を供給して排水のpHを2.0～6.0に調節することにより、ニッケル-シアン錯体をニッケルイオンとシアンイオンに分解し、ニッケルイオンは水酸化ニッケルとして処理し、シアンイオンはシアン化水素として処理することを特徴とするガス化方法。

2. ガス化すべき原料が石炭あるいは石油精製により得られる重油、常圧残渣油、減圧残渣油またはアスファルトである請求項1記載の方法。

3. (1)を含む請求項1記載の方法。

4. 硫黄含有量が、0.5～2.0重量%である請求項3記載の方法。

5. 原料に混合される硫黄が、脱硫工程で濃縮除去される硫化水素を含む酸性ガスあるいは外部から供給される硫黄含有物である請求項3記載の方法。

6. (2)を含む請求項1記載の方法。

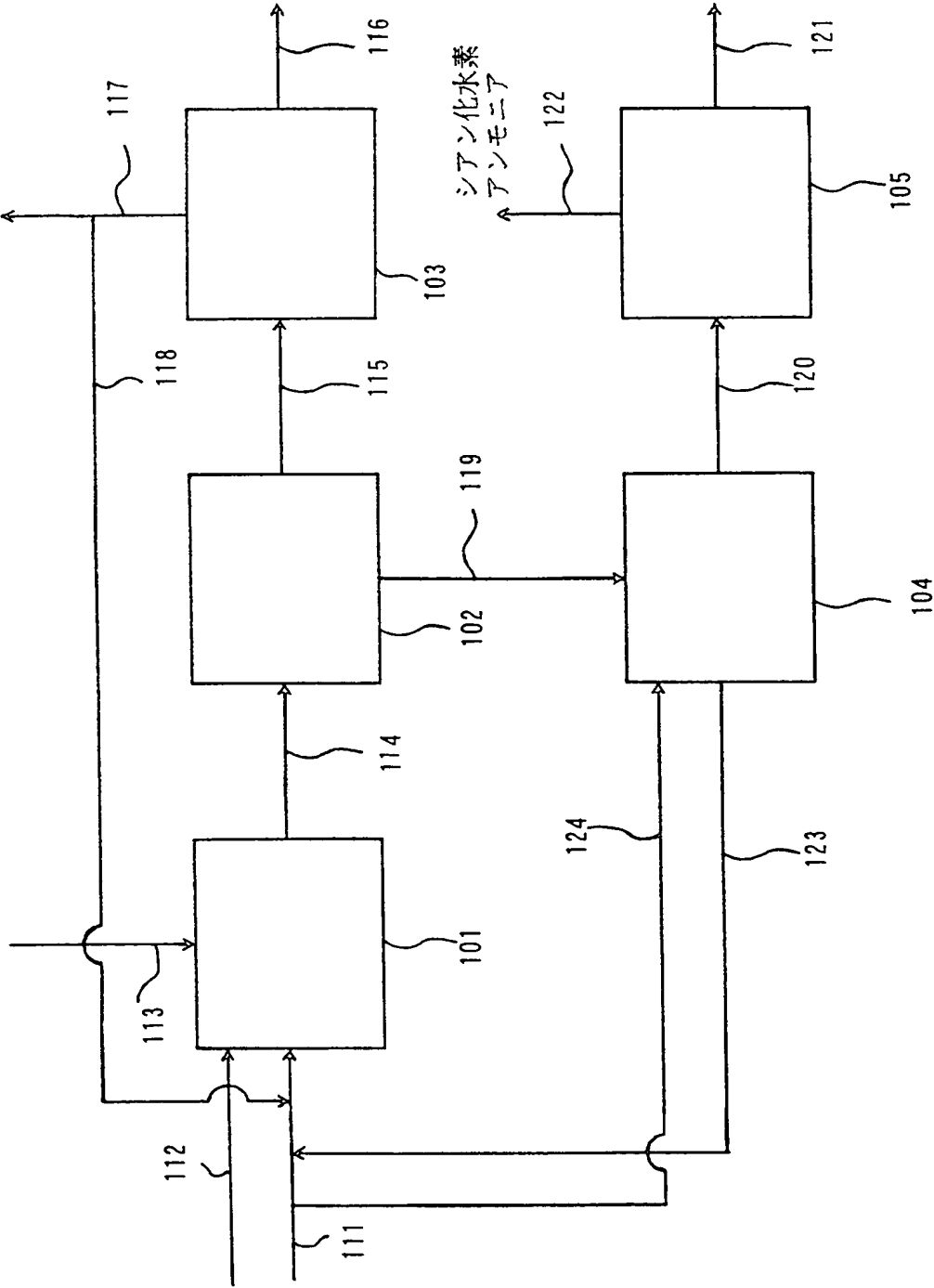
7. 1基の放散塔で処理する場合において、内部の棚段が上部棚段と下部棚段の2ブロックから構成された放散塔を用い、上部棚段に排水を供給し、下部棚段に酸を供給する請求項6記載の方法。

8. 2基以上の放散塔で処理する場合において、各放散塔内部の棚段が1ブロックから構成され、第1放散塔の棚段上方から排水を供給し、第1放散塔下方から排出される排水に酸を混合したのち、第2放散塔の棚段上方に供給する請求項6記載の方法。

9. 洗浄したカーボンをガス化工程へ回収する請求項1記載の方法。

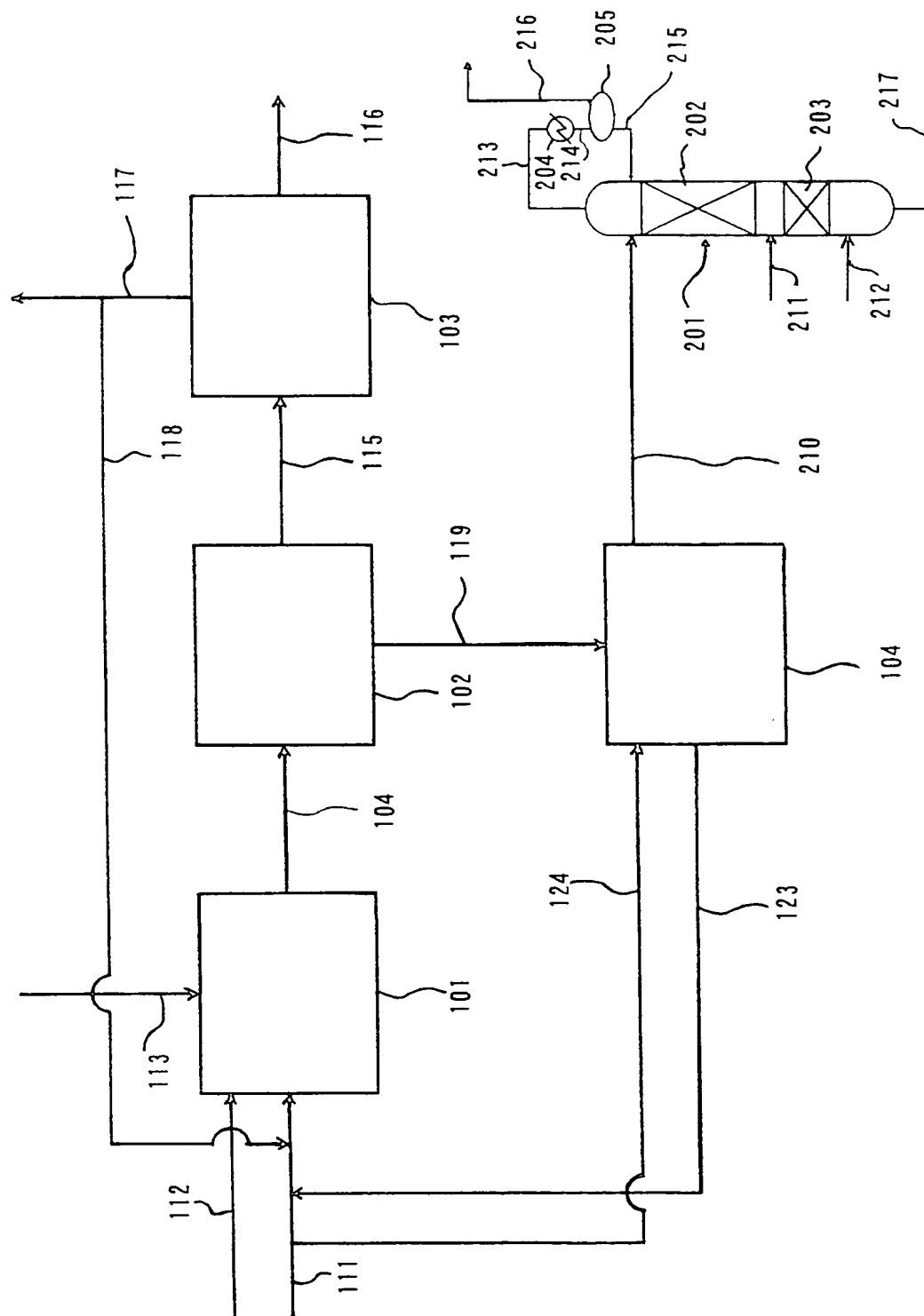


第 1 図





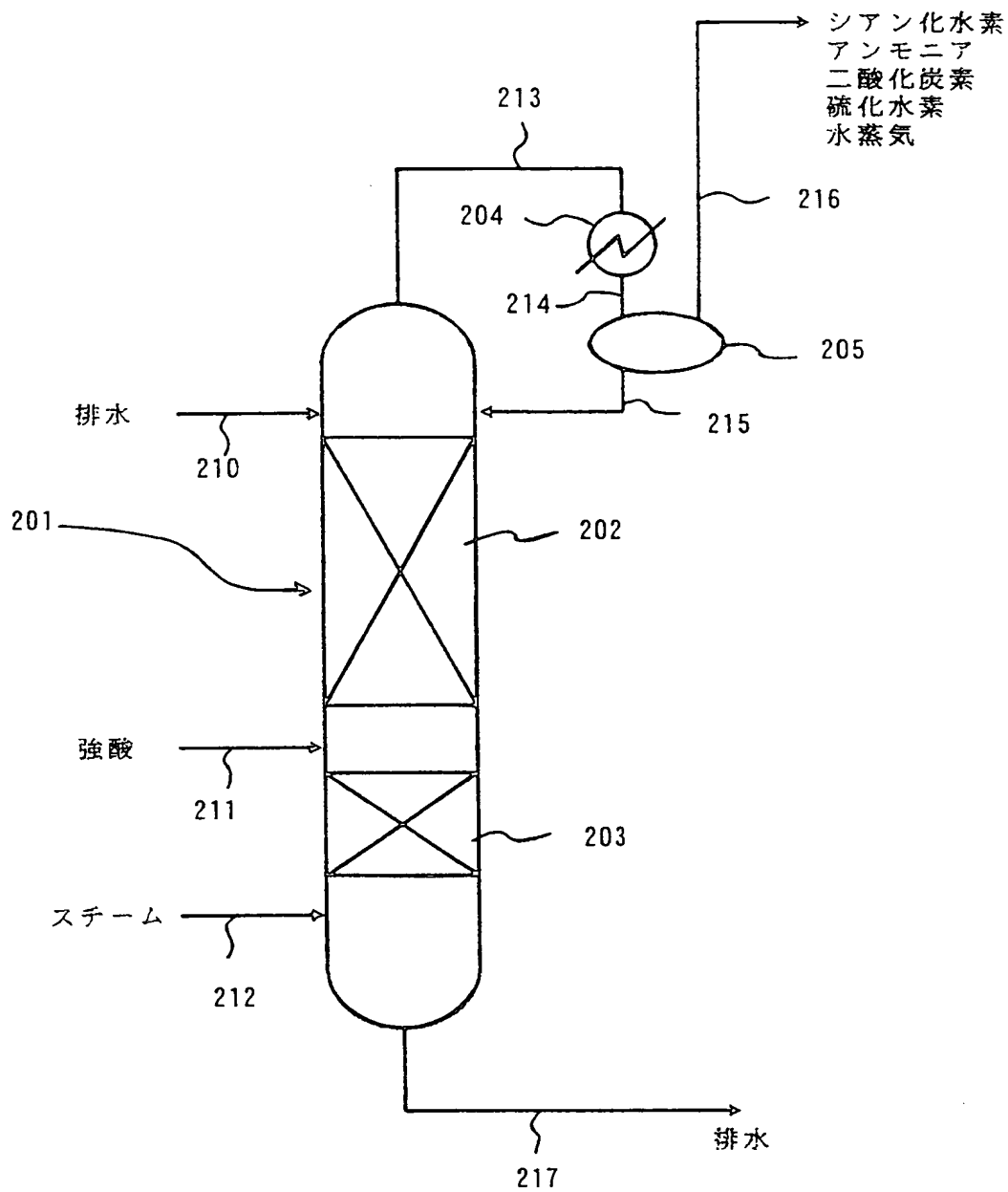
第2図







第3図





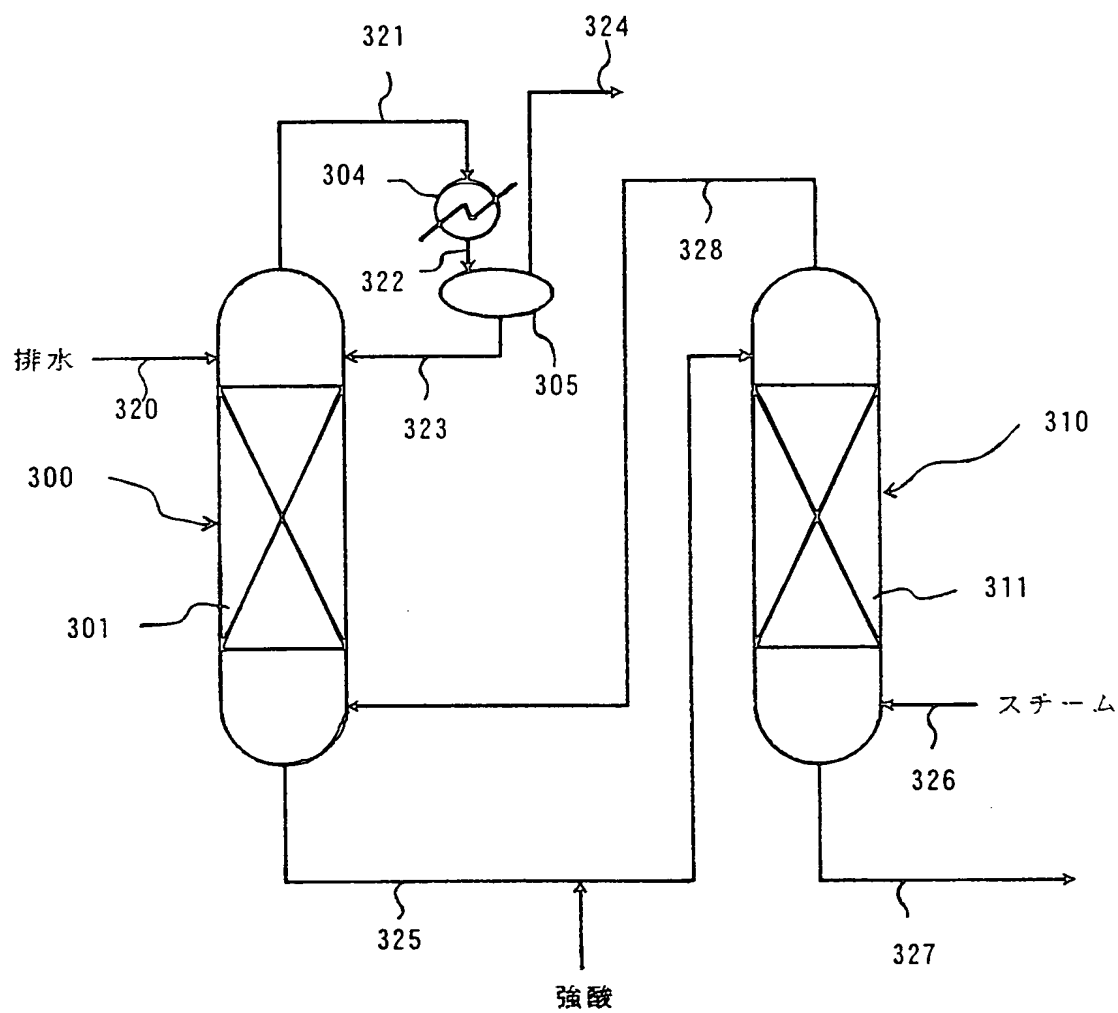
1

2

3

4

第4図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02099

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C10K3/00, 1/02, B01D19/00, C02F1/20, 1/58, 1/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C10K3/00, 1/02, B01D19/00, C02F1/20, 1/58, 1/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 62-1784, A (Shell International Research	1-3, 5
Y	Maatschappy B.V.),	4, 9
A	7 January, 1987 (07. 01. 87)	6-8
	& GB, 2177110, A	
Y	JP, 54-22403, A (BASF AG.),	1-9
	20 February, 1979 (20. 02. 79)	
	& GB, 2002809, A	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 July, 1999 (13. 07. 99)Date of mailing of the international search report  
21 July, 1999 (21. 07. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02099

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C10K3/00, 1/02, B01D19/00, C02F1/20, 1/58, 1/62

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C10K3/00, 1/02, B01D19/00, C02F1/20, 1/58, 1/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 62-1784, A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ) 7. 1月. 1987 (07. 01. 87) & GB, 2177110, A	1-3, 5 4, 9 6-8
Y	J P, 54-22403, A (バスフ・アクチエンゲゼルシャフト) 20. 2月. 1979 (20. 02. 79) & GB, 2002809, A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 99

国際調査報告の発送日

21.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 修

4V

7106

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



4  
.4

4  
4  
4



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

RECEIVED		
'99, 6, -7		
FURUYA&CO,		

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

FURUYA, Kaoru  
Nihonbashi TM Building  
1-8-11, Nihonbashi-Horidomecho  
Chou-ku  
Tokyo 103-0012  
JAPON

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 12 May 1999 (12.05.99)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
<b>Applicant's or agent's file reference</b> 98075PCT	<b>International application No.</b> PCT/JP99/02099

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TOYO ENGINEERING CORPORATION (for all designated States except US)  
MIYASHITA, Kenjiro et al (for US)

International filing date : 20 April 1999 (20.04.99)  
Priority date(s) claimed : 27 April 1998 (27.04.98)  
27 April 1998 (27.04.98)  
26 May 1998 (26.05.98)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 30 April 1999 (30.04.99)

List of designated Offices :

National : CN, DE, US

**ATTENTION**

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase  
☒ confirmation of precautionary designations  
☐ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	<b>Authorized officer:</b> K. Takeda
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



## PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

FURUYA, Kaoru  
Nihonbashi TM Building  
1-8-11, Nihonbashi-Horidomecho  
Chou-ku  
Tokyo 103-0012  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 12 May 1999 (12.05.99)	
Applicant's or agent's file reference 98075PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP99/02099	International filing date (day/month/year) 20 April 1999 (20.04.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 April 1998 (27.04.98)
Applicant TOYO ENGINEERING CORPORATION et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 April 1998 (27.04.98)	10/116410	JP	30 April 1999 (30.04.99)
27 April 1998 (27.04.98)	10/116411	JP	30 April 1999 (30.04.99)
26 May 1998 (26.05.98)	10/143822	JP	30 April 1999 (30.04.99)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

K. Takeda

Telephone No. (41-22) 338.83.38

